

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **55-065326**

(43)Date of publication of application : **16.05.1980**

(51)Int.Cl.

C21D 9/48

// C21D 1/32

C21D 1/74

(21)Application number : **53-136598**

(71)Applicant : **KAWASAKI STEEL CORP**

(22)Date of filing : **06.11.1978**

(72)Inventor : **KUROKAWA SHIGEO
GOTO MINOSHIGE**

(54) COLD ROLLED STEEL SHEET EXCELLENT IN PAINTING PROPERTY AND TEMPORARY RUST PREVENTIVE PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the painting property and the temporary rust preventive property, by applying an aq. soln. contg. the cpd. of a specific element on the surface of a cold rolled steel sheet, then by subjecting the steel sheet to recrystallization annealing in a nonoxidizing atmosphere to form very fine film contg. a specific component.

CONSTITUTION: On the surface of a cold rolled steel sheet is applied an aq. soln. or a suspension contg. nitrate, sulfate, chloride, oxide of Ti and of one or more members selected from the group consisting of Sb, Pb, Te, Be, Ce, In, Zr, Tl, Sn, and B. The steel sheet is then heated to a temp. 600W750°C in an inert, nonoxidizing atmosphere in order to conduct recrystallization annealing. Hereby, a very thin film in which is distributed 0.01W200mg/m²/m², Ti, 0.01W200mg/m² Sb, Pb and one or more metals described above is formed on the surface of the steel sheet. The presence of the film improves remarkably the corrosion resistance, chemically converting property, consequently the painting property.

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—65326

⑤ Int. Cl.³

C 21 D 9/48
// C 21 D 1/32
1/74

識別記号

庁内整理番号

6535—4K
7217—4K
7217—4K

④ 公開 昭和55年(1980)5月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑥ 一時防錆性および塗装性に優れた冷延鋼板

⑦ 発 明 者 後藤実成

千葉市千城台北3—8—7

⑧ 特 願 昭53—136598

⑧ 出 願 人 川崎製鉄株式会社

⑨ 出 願 昭53(1978)11月6日

神戸市葺合区北本町通1丁目1
番28号

⑦ 発 明 者 黒川重男

千葉市園生町1351

⑨ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 一時防錆性および塗装性に優れた冷延鋼板

2. 特許請求の範囲

1. 焼鈍を経た鋼板表面に、その単位面積 / ㎡ 当たり 0.01 ~ 100mg の割合で分布した Ti ならびに / ㎡ 当たり 0.01 ~ 100mg の割合で分布した Sb, Pb, Te, Ba, Ce, In, Zr, Tl, Sn および B よりなる群から選ばれた一種または二種以上とを主体とする極薄被覆層をそなえる一時防錆性および塗装性に優れた冷延鋼板。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、一時防錆性に富みかつ塗装性、とくにその前処理としての化成処理性に優れた冷延鋼板に関し、自動車用鋼板や各種表面処理鋼板の原板などの用途に有利に適合する冷延鋼板を提案しようとするものである。

一般に冷延鋼板はその製造工程中、ないしはその後の需要家への輸送中や、また需要家での保管

ならびに加工工程での途中、あるいは加工移における保管中などに錆が発生してしばしば問題となることが多い。

発明者らの経験によると特別な事情による製造工程での遅れがない限り、冷間圧延後焼鈍処理に供される前の冷延鋼板は一般に錆にくく、従つて錆の発生で問題となるのは主に焼鈍後の冷延鋼板である。

これら焼鈍後の錆発生を防止するには通常防錆油を塗布するが、この防錆油塗布は作業環境を悪くするばかりでなく、需要家において表面処理を行なう際には脱脂処理によつて洗浄除去せねばならず、脱脂不十分な場合には次工程においてしばしばトラブルの原因となる上、脱脂液の排液処理などやつかい問題が多い。加えて自動車用鋼板などではプレス成型後の保管期間中の防錆には通常より多量の防錆油を必要とする不利もある。

この様な観点に立てば本質的に有効な防錆対策は焼鈍後の鋼板自身の耐食性を向上させることであるといえる。

このため鋼板自身の耐食性を向上すべく製鋼段階において鋼中に第三成分を添加するなど鋼成分を変更することによつて耐食性を向上させることが試みられた。しかしながら鋼中に第三成分を添加することは鋼板自身の機械的性質ならびに化成処理性に悪影響を及ぼすことが多く、また添加量を比較的多量に要するため高価にもなるので好ましくない。さらに一般的には、鋼板自身の耐食性向上のため鋼板表面に安定な被膜を形成せると化学反応性が弱くなり化成処理などの化学反応が起きにくくなるといわれている。

この発明は、このような相反する特性であつた耐食性と化成処理性ひいては塗装性の双方を満足し、鋼板の発錆事故を減少させて我が国のような高温多湿の環境の中でも事実上無塗装のまま出荷、取扱いをなし得るとともに、化成処理性の向上により塗装後の耐食性にも優れた冷延鋼板の提供を可能ならしめようとするものである。

発明者らは実験と検討を重ねた結果、再結晶焼鈍前の鋼板または鋼帯（以下単に鋼板という）の

表面へTi化合物と、Sb, Pb, Te, Be, Co, In, Zr, Tl, SnおよびBの各化合物よりなる群から選ばれた一種または二種以上とを含む水性の溶液あるいは懸濁液（以下説明の便宜上これら水性の溶液あるいは懸濁液を単に処理液という）を塗布した後、常法に従い還元性あるいは不活性の非酸化性の雰囲気中で再結晶焼鈍を行なうと焼鈍後の鋼板表面に、Tiと上記群中の各金属の少くとも一種とを含む極薄被膜が形成され、この極薄被膜は冷延鋼板の一時防錆性を著大に改善するのみならず、化成処理性にも著しく優れ塗装性にも富んだ冷延鋼板を容易に得るところにおいて従来比類のない卓効をもたらす事を見出した。

この発明は上記の知見によるものである。すなわちこの発明は、焼鈍を経た鋼板表面にその単位面積1㎡当り0.01～200mgの割合で分布したTiならびに1㎡当り0.01～200mgの割合で分布したSb, Pb, Te, Be, Co, In, Zr, Tl, SnおよびBよりなる群から選ばれた一種または二種以上とを主体とする極薄被膜をそなえる一時防錆

性および塗装性に優れた冷延鋼板を提案するものである。

この発明に使用する原板はおもに冷間圧延された鋼板であり使用に際しては前処理として電解またはブラシ洗浄などによる脱脂処理を施すが、この脱脂処理を施す際の洗浄液中に前記各金属化合物を混入させることによつても所期の目的を達成することができる。

なお処理液の塗布は冷間圧延された鋼板に適用するだけに限らず熱間圧延された鋼板に対しても適用できる。この場合には処理液の塗布に先立つて表面の酸化スケールを除去する酸洗と適切な洗浄処理を経てから処理液を塗布し、しかるのち通常の冷間圧延および焼鈍を施すことにより同等の効果が得られる。

ここに処理液成分として使用する各金属の化合物としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酸化物および水酸化物あるいは有機化合物などいずれでもよい。なおこれらの溶液は溶のPHや温度、濃度などによつて上記成分が水に完全に溶解しない場

合があるが、その場合は水性懸濁液として使用しても最終的な鋼板の耐錆性および化成処理性はかわらないことがわかっている。

塗布方法は浸漬法、スプレー法、ロールコート法はもちろん水性の溶液または懸濁液中に浸漬した状態で電解する電解法、あるいは電気めつき法などいずれの方法でもよい。

かくして鋼板表面に前記各金属化合物を塗布した鋼板に、最終焼鈍処理として通常の再結晶焼鈍と同じ条件で熱処理を施す。このとき鋼板の再結晶が行なわれると同時に、鋼板表面が高耐食性かつ化成処理性ひいては塗装性の優れたものに改善される。

この焼鈍条件は通常のめつき原板あるいは塗装下地用原板、自動車用鋼板に用いられるのと同じ条件で600～750℃までの温度範囲内で十分である。またタイトコイルによるバッチ焼鈍に限る必要はなくオープン焼鈍あるいは連続焼鈍でも一向にさしつかえない。つまり使用に対して十分満足される機械的性質が得られるならば焼鈍条件すな

わち加熱温度や加熱時間、冷却速度など特に限定する必要はなく広い範囲内で選択することができる。

この発明による被覆鋼板が耐蝕性ならびに化成処理性、塗装性に優れた特性を示すのは次の理由によるものと考えられる。

すなわち前記群中の各金属は鋼の起点点たとえば介在物や粒界などに優先的に付着して鋼にくくし、鋼板表面に分散した発錆阻止拠点を形成すること。さらに焼鈍時に、Mn, P, Sなどの鋼発錆元素が鋼板表面に濃化してくるのを防止する作用もあり、鋼発錆の起点点を著しく減少する効果を生じること。

なお上記各金属の分布量が増すと鋼板表面に非常に安定で緻密な極薄被膜を形成するようになり鋼板表面が高耐食性に改質される。しかしこのように高耐食性に改質された鋼板は化成処理性に劣り、塗装性を害するのが普通であるのにこの発明においては、鋼板表面に分散したTiが、化成処理時にりん酸塩の析出結晶核数を多くするように作用するため、却って化成処理性も著しく向上する。

7

良くない。

なおTiおよび各金属の付着量を $0.01 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲にするには処理液中への添加量をそれぞれ $0.0001 \sim 1 \text{ mol/L}$ の範囲にすることにより実現された。

次にこの発明を実施例につき詳細に説明する。

実施例

冷間圧延された普通鋼板を通常のアルカリ脱脂後、水洗によつて清浄化したのち 0.01 mol/L の三塩化アンチモンと 0.01 mol/L のチタン酸カリウムを水分散させた懸濁処理液に5秒間浸漬した後ゴムロールで絞り熱風乾燥を行ない次いで $\text{H}_2+7\% \text{ H}_2$ 雰囲気中で 680°C 、4時間の再結晶焼鈍を行なった。得られた鋼板には 10 mg/m^2 のSbと 3 mg/m^2 のTiが付着していた。

また同様の方法で 0.05 mol/L の硝酸ベリリウムと 0.01 mol/L のチタニアを散布した鋼板を $\text{H}_2+7\% \text{ H}_2$ 雰囲気中で 650°C 、10時間の再結晶焼鈍を行なったところ得られた鋼板表面には 15 mg/m^2 のBeと 3 mg/m^2 のTiが付着していた。

9

かくして化成処理性の向上した鋼板は、電着塗装後の耐食性とくに耐食性に優れている。

いずれにしても鋼発錆の起点点を少なくしたり、りん酸塩の結晶核を多くする効果は、最終焼鈍後の鋼板表面へ単に上記金属を被覆しただけでもたらされるものではなく、とくに上記各金属の被覆処理を行なった後に再結晶焼鈍を行なつてはじめて鋼板表面の高耐食性への改質に寄与し、さらに化成処理性をも有利に改善して塗装後の耐食性も向上させ得ることが実験により確かめられた。

再結晶焼鈍後の極薄被膜に含有されるTiおよび前記群中の各金属量をそれぞれ $0.01 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の範囲に限定した理由は次のとおりである。

Ti量が 0.01 mg/m^2 未満では化成処理性の向上に顕著な効果が認められず、 200 mg/m^2 を超えると表面が白っぽくなつて外観を損なう。また前記群中の金属量が 0.01 mg/m^2 未満では、耐食性の向上に顕著な効果が認められず、 0.01 mg/m^2 以上に多くなるに従つて非常に優れた耐食性を示すが 200 mg/m^2 を超えると鋼板表面の光沢異常の不利が生じるので

さらに同様の方法でTiとTe, Pb, Ge, In, Zr, Tl, Sn, Bの各金属とを含む極薄被膜層を有する冷延鋼板を製作した。いずれの冷延鋼板も外観は無処理の冷延鋼板と変わらず美麗な金属光沢を有していた。

これらの鋼板の耐錆性を湿潤試験 (JIS Z 0236
 $40 \pm 1^\circ\text{C}$, 相対湿度 98% 以上) と屋内暴露試験により
 調べた。また化成処理性は日本ペーカラライジング
 社製ボンデライト #3/14 で、電着塗装性は関西ペ
 イント社製のエレクトロン #7200 (グレー) で試験
 した。

さらに中塗り塗料として日本ペイント社製の OI
 -7/ を、上塗り塗料として関西ペイント社製の TM-
 3 を使用して 3 コート塗装したのちの耐食性も調
 べた。塗装後の耐食性試験は塩水噴霧試験 (JIS Z
 2371) と塩水噴霧 - 湿潤 - 屋内暴露を繰返すサイ
 クル腐食試験によつて調べた。

また比較剤として鋼板表面にそれぞれ Sb, Ti
 だけを付着した鋼板および焼鈍後防錆油だけを塗
 布した鋼板も同時に試験した。

表 1

	付着量 (mg/m^2)	一時防錆性						化成処理性		塗 装 性			
		湿潤試験			屋内暴露試験			りん酸塩 付着量 (g/m^2)	りん酸塩 結晶核数 (個/ cm^2)	電着塗装後の試験結果		3 コート塗装後の試験結果	
		1 日	5 日	7 日	1ヶ月	3ヶ月	4ヶ月			密着性	耐食性	耐食性	耐錆性
本発明鋼板(A)	Sb: 10 Ti: 5	0	1	2	0	2	3	1.90	95×10^4	96/100	4	5	5
(B)	Te: 3 Ti: 2	0	1	2	0	2	3	1.87	93×10^4	97/100	4	5	5
(C)	Be: 15 Ti: 3	0	1	2	0	2	3	1.92	90×10^4	96/100	4	5	5
(D)	Ge: 5 Ti: 2	1	5	7	1	5	7	1.88	89×10^4	97/100	4	5	5
(E)	In: 3 Ti: 2	1	5	7	1	5	7	1.78	91×10^4	98/100	4	5	5
(F)	Zr: 7 Ti: 3	2	7	10	1	5	8	1.93	94×10^4	95/100	4	5	5
(G)	Ti: 4 Ti: 2	3	10	12	2	6	10	1.85	88×10^4	97/100	4	5	5
(H)	Sb: 10 Ti: 1	5	15	18	3	8	10	1.91	87×10^4	98/100	4	5	5
(I)	B: 3 Ti: 2	8	20	25	3	8	10	1.95	90×10^4	98/100	4	5	5
(J)	Pb: 5 Ti: 2	0	1	2	0	2	3	1.90	94×10^4	97/100	4	5	5
従来鋼板(K)		100	100	100	80	100	100	1.60	55×10^4	93/100	3	3	3
比較例(L)	Sb: 10	0	1	2	0	2	3	1.45	18×10^4	70/100	2	3	3
比較例(M)	Ti: 5	80	100	100	70	100	100	1.98	98×10^4	98/100	4	4	5

(//)

注 1 一時防錆性の評価は、発錆面積率 (%) で行なつた。

2 リン酸塩結晶被膜は、3 秒スプレー処理後のリン酸亜鉛の結晶被膜発生数を電子顕微鏡観察によつて計数した。

3 電着塗装後の密着性についてはごばん目試験後、エリクセン試験機で 5mm 押し出し加工を行なつたのち、セロテープはく離を行ない 1mm 方眼 100 個のうちの耐はく離数で示した。数値の大きいものほど密着性がよい。

4 電着塗装後の耐食性は、塗膜に素地に通するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験 480 時間後のクロスカット部のふくれ幅を測定し、評価は 5 段階のグレード値で示した。

5 J コート後の耐食性は、塗膜面にチップを当て素地に通する傷をつけたのち、塩水噴霧 (JIS Z2371) / 日と湿潤 (JIS Z8986) 5 日、屋内放置 / 日の計 7 日間を 1 サイクルとして 1 サイクル行なつた結果生じるふくれ幅で評価した。この腐食試験ならびに耐食さび性の

評価は次に示す基準により 5 段階に区分した。

グレード値	ふくれ幅	平均さび長さ
5	1mm 未満	1mm 未満
4	1~2mm 未満	1~2mm 未満
3	2~5mm "	2~5mm "
2	5~10mm "	5~10mm "
1	10mm 以上	10mm 以上

表 1 中の比較例をみるとたとえば (A) は、一時防錆性に優れているが、化成処理性および塗装性に関しては充分とは言い難い。逆に (M) は化成処理性および塗装性は普通であるが、一時防錆性はかなり劣っている。

この様に従来の冷延鋼板においては、耐錆性と化成処理性、塗装性とは互いに相反する特性であつたが、この発明の冷延鋼板は耐錆性および化成処理性、塗装性の双方を同時に満足するものでありその効果は従来鋼板に比較して耐錆性、塗装性とも著しく向上している。

なおこの発明は冷延鋼板の製造工程における再結晶焼鈍前に金属化合物を含有する処理液を鋼板

表面に塗布するだけなので格別な手間もかからずコストへの悪影響もない。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人弁護士 杉 村 聡 秀

同 弁護士 杉 村 興 作